I. Über aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone. II. Über die Absorption von Mono-, Di- und Tricyanparaffinen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Martin Dabelow
aus Magdeburg.

Halle (Saale)
Druck von Heinrich John
1916.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Paal.**

Leipzig, den 5. Juni 1916.

Der Prokanzellar.

G. Herglotz.

Meinen lieben Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Professor Dr. A. Hantzsch

für die Anregung zu dieser Arbeit ebenso wie für die mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Über aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone . . 7

A. Zur Existenz chinoider Äther von Oxybenzaldehyden 7

B. Über die Lichtabsorption aromatischer Oxyaldehyde und Oxyketone sowie ihrer Derivate 10

C. Diskussion 23

1. Acetoxyl- und Methoxylderivate 23

2. Freie Phenole und ihre Salze 25

3. Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption . . 26

4. Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution 27

II. Über die Absorption von Mono-, Di- und Tricyan-Paraffinen 30

Digitized by the Internet Archive
in 2026

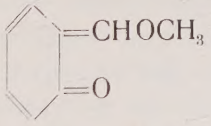
https://archive.org/details/IA41545814_0086

I. Über aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone.

A. Zur Existenz chinoider Äther von Oxybenzaldehyden.

Der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit war, chinoide Äther von Oxyaldehyden und Oxyketonen darzustellen, denen in Analogie zu den farbigen chinoiden Aci-Nitrophenoläthern:[1]) $Ar\langle^{NOOR}_{O}$ die Formel: $Ar\langle^{CHOR}_{O}$ zukäme, in der unter Ar ein aromatischer Rest, wie z. B. der Benzol- und Naphtalinring, und unter R ein Alkyl verstanden sein soll.

Den Anlaß zu diesen Untersuchungen gab eine Beobachtung Paulys:[2]) Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Salicylaldehyd in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart reinen alkalifreien Silberoxyds nahm die Lösung eine auffallende, orangegelbe, aber sehr vergängliche Färbung an, die nicht von Jod herrührte. Diese Beobachtung ließ Pauly vermuten, daß die auffallende Färbung von einem chinoiden Salicylaldehydmethyläther



herrühren konnte. Eine Isolierung des färbenden Stoffes gelang ihm aber nicht, da die Aufarbeitung der Lösung nur gewöhnlichen farblosen Salicylaldehydmethyläther ergab.

Diese Versuche habe ich wieder aufgenommen und Paulys Beobachtungen im wesentlichen bestätigt gefunden. Denn auch die Lösung des reinsten, über die Bisulfitverbindung gereinigten

[1]) Hantzsch und Gorke: Berl. Ber. **39**, 1073 (1906).
[2]) Ann. Chem. **383**, 334 (1911).

Salicylaldehyds in Methylalkohol, färbte sich beim Digerieren mit Jodmethyl und Silberoxyd braungelb. Den färbenden Stoff konnte ich trotz aller Bemühungen ebenfalls nicht isolieren, da die Farbe nach zwei Stunden bis auf ein schwaches Gelb zurückgegangen war, das wohl durch geringe Verharzung hervorgerufen wurde. Gegen alle Agenzien war die gelbe Lösung überaus empfindlich. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure oder Natronlauge entfärbte sie sich augenblicklich. Auch ein großer Überschuß von Methyljodid und Silberoxyd änderte an dem Resultat nichts.

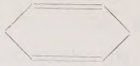
Da sich aber bei den Versuchen mit Salicylaldehyd immerhin Andeutungen von dem Vorhandensein des gesuchten chinoiden Äthers zeigten, so wurden noch andere aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone auf ihre Fähigkeit, isomere Äther zu bilden, untersucht, nämlich: 3,5-Dibromsalicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, 2-Oxynaphtaldehyd und 3-Methyl-6-Oxybenzophenon.

Die Versuche wurden stets so ausgeführt, daß zu der methylalkoholischen Lösung des Stoffes Jodmethyl und darauf frisch gefälltes, 24 mal mit Wasser und 12 mal mit Aceton ausgewaschenes Silberoxyd, beide in großem Überschuß, hinzugefügt wurden.

3,5-Dibromsalicylaldehyd wurde durch Bromieren des Salicylaldehyds in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Bromlösung hergestellt. Sein Schmelzpunkt, der von Tummeley[1]) bei 85° angegeben wird, konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren um 6° erhöht werden. Das Präparat schmolz alsdann konstant bei 91°. Die methylalkoholische Lösung des 3,5-Dibromsalicylaldehyds zeigte beim Digerieren mit Jodmethyl und Silberoxyd keine Färbung. Das Resultat war also negativ.

p-Oxybenzaldehyd wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte alsdann den verlangten Schmelzpunkt bei 116°.

Bei der Behandlung von p-Oxybenzaldehyd mit Jodmethyl und Silberoxyd trat eine intensive Gelbfärbung auf. Doch war auch hier, wie beim Salicylaldehyd, eine Isolierung des färbenden Stoffes nicht möglich, da die Farbe bereits nach fünf Minuten vollkommen verschwunden war. Der chinoide Äther



ist also mindestens äußerst zersetzlich.

[1]) Berl. Ber. **32**, 284 (1899).

Der 2-Oxynaphtaldehyd wurde nach der Methode von Gattermann und v. Horlacher[1]) gewonnen. Zu der mit Zinkchlorid versetzten ätherischen Lösung des β-Naphtols wurde wasserfreie Blausäure hinzugegeben und in das Gemisch unter Erwärmen Salzsäuregas eingeleitet. Das sich ausscheidende Aldim wurde durch Kochen mit Wasser zersetzt und der entstandene Oxyaldehyd aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und vom angegebenen Schmelzpunkt 172° erhalten. Die Reaktion des 2-Oxynaphtaldehyds mit Jodmethyl und Silberoxyd verlief ohne Färbung, war also für diese Arbeit bedeutungslos.

Der 4-Oxynaphtaldehyd wurde analog aus dem α-Naphtol hergestellt und schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, wie angegeben, bei 181°.

Bei der Alkylierung dieses Aldehyds zeigte die Lösung nach Zufügen von Jodmethyl und Silberoxyd eine eigentümliche weinrote Färbung und täuschte damit zuerst ein positives Resultat vor. Doch stellte sich leider heraus, daß dieselbe Farbe auch bei Abwesenheit von Jodmethyl durch Silberoxyd hervorgerufen wurde und daher wohl auf der Bildung eines Silbersalzes des Oxynaphtaldehyds oder vielleicht einer kolloidalen anderen Verbindung beruhte.

Das 3-Methyl-6-Oxybenzophenon wurde nach Auwers[2]) dargestellt. In die Lösung von p-Kresolmethyläther und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff trägt man Aluminiumchlorid ein. Nach beendeter Reaktion wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit Wasser zersetzt. Dabei entsteht der Methyläther des gesuchten Oxyketons. Dieser wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Aluminiumchlorid zu 3-Methyl-6-Oxybenzophenon verseift, das, aus Ligroin umkristallisiert, gelbe Blättchen vom angegebenen Schmelzpunkt 84° bildet. Auch bei diesem Keton blieb die Färbung bei der Digestion seiner methylalkoholischen Lösung mit Jodmethyl und Silberoxyd aus.

Die Untersuchungen führten also zu dem Resultat, daß bei der Alkylierung der meisten untersuchten Verbindungen chinoide Aether nicht nachzuweisen waren. Nur bei dem Salicylaldehyd

[1]) Berl. Ber. **32**, 284 (1899).
[2]) Berl. Ber. **36**, 3890 (1903).

und dem p-Oxybenzaldehyd konnte aus der vorübergehenden Gelbfärbung der Lösung die Anwesenheit der gesuchten Isomeren vermutet, aber ihre Existenz nicht durch deren Isolierung sicher nachgewiesen werden.

B. Über die Lichtabsorption aromatischer Oxyaldehyde und Oxyketone sowie ihrer Derivate.

Veranlaßt durch die Beobachtung von Hantzsch,[1]) daß viele aromatische Oxyaldehyde und Oxyketone einerseits farblose Acetyl- und Methoxylverbindungen, andrerseits farbige Salze bilden, untersuchte ich die Lichtabsorption dieser phenolartigen Stoffe und deren Veränderung durch Alkylierung, Acetylierung und Salzbildung im ultravioletten Teil des Spektrums.

Zur Untersuchung wurden herangezogen: Salicylaldehyd, 3,5-Dibromsalicylaldehyd, 2, 3, 4-Trioxybenzophenon (Alizaringelb A) und 1-Oxyxanthon.

Die Absorptionskurven der vier Glieder einer Reihe: $R \cdot OCOCH_3$, $R \cdot OCH_3$, $R \cdot OH$, $R \cdot ONa$ sind zum Zwecke größerer Übersichtlichkeit meist auf 2 Tafeln verteilt worden; alsdann enthält die eine die Kurven der strukturell unveränderlichen Nichtelektrolyte, der Acetyl- und Alkylderivate $ROCOCH_3$ und $ROCH_3$, und die andere die der strukturell veränderlichen (ionisierbaren) Elektrolyte, der Hydroxylverbindungen und ihrer Salze, ROH und RONa.

Die anzuwendenden Lösungsmittel: Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Ligroin wurden bis zu vollkommener Lichtdurchlässigkeit gereinigt. Das destillierte Wasser konnte ohne weiteres benutzt werden. Der Methyl- und der Äthylalkohol wurden durch Destillation über Aluminiumamalgam gereinigt. Der Äther war nach Fraktionieren über Natrium optisch vollkommen durchlässig. Das Ligroin wurde zwecks Reinigung mehrmals mit Nitrierungsgemisch behandelt, darauf wiederholt mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Pottasche getrocknet und über Natrium destilliert; er war nach dieser Behandlung ebenfalls vollkommen lichtdurchlässig.

---

[1]) Berl. Ber. **39**, 3080 (1906).

Die nachstehend diskutierten Absorptionsspektren wurden mit einem Steinheilschen Quarzspektrographen bei 20 Sekunden Belichtungszeit aufgenommen. Als Lichtquelle diente ein Eisenlichtbogen. Die Photogramme wurden auf „Colorplatten“ von Westendorp und Wehner hergestellt. Die Absorptionskurven wurden in ein Koordinatensystem eingezeichnet, das als Abscissen die Schwingungszahlen, als Ordinaten die Logarithmen der Schichtdicken in mm, bezogen auf $\frac{n}{10000}$ Lösung, enthält.

Salicylaldehyd und seine Derivate.

(Tafel Ia und Ib.)

Die Reinigung dieses Aldehyds wurde schon oben beschrieben. Das Natriumsalz wurde mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat aus der alkoholischen Lösung des Salicylaldehyds gefällt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Acetylverbindung wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine ätherische Suspension des Natriumsalzes erhalten und schmolz, wie angegeben, bei 37°. Den Methoxysalicylaldehyd verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Nowak. Das Präparat wurde nochmals im Vakuum destilliert und aus Alkokol in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 35° erhalten.

Die Lichtabsorption des Salicylaldehyds und seiner Derivate ist z. T. schon von Waliaschko[1]) untersucht worden, doch konnten seine Angaben in einigen Fällen nicht völlig bestätigt werden.

Die geringste und zugleich einfachste Absorption zeigt die Acetylverbindung des Salicylaldehyds (Tafel Ia). Ihre Absorption ist gekennzeichnet durch ein kleines Band bei $\frac{1}{\lambda}$ 3500. Im Übrigen verläuft die Kurve ziemlich steil. Bemerkenswert ist ihre große Ähnlichkeit mit der beigefügten Kurve des Benzaldehyds, die ein Absorptionsband an derselben Stelle aufweist, nur ist die selektive Absorption beim Acetylsalicylaldehyd etwas stärker als beim Benzaldehyd. In ihrem oberen Teile, d. h. in größeren Schichtdicken, liegt die Absorptionsgrenze des Acetyl-

[1]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**, 753 (1910).

salicylaldehyds gegen die des Benzaldehyds nur um 100 reziproke Wellenlängen nach dem Rot verschoben, in ihrem unteren Verlauf liegt sie um ebensoviel nach dem ultravioletten Teile des Spektrums zu.

Die Absorptionsgrenze des Methoxysalicylaldehyds (Tafel I b) ist gegen die der Acetylverbindung in größeren Schichtdicken um etwa 600 reziproke Wellenlängen parallel nach Rot verschoben. Außerdem zeigt die Kurve bei $\frac{1}{\lambda} = 3200$ ein tiefes Band. In größeren Schichtdicken beginnt die Absorption an derselben Stelle wie bei der Acetylverbindung, jedoch nimmt die Absorption in größeren Schichtdicken nicht so schnell zu wie bei der Acetylverbindung, so daß die Kurve des Methoxysalicylaldehyds steiler abfällt.

Der freie Salicylaldehyd (Tafel I b) weist eine ganz ähnliche Absorption auf, wie der Methyläther, doch ist das selektive Band, sonst von derselben Tiefe, um 100 reziproke Wellenlängen nach Rot verschoben.

Das gelbe Natriumsalz (Tafel I b) ähnelt optisch im allgemeinen der freien Hydroxylverbindung; doch hat die selektive Absorption nochmals stark zugenommen; außerdem ist die Absorptionsgrenze weit nach dem roten Teile des Spektrums verschoben, so daß das Absorptionsmaximum bei $\frac{1}{\lambda} = 2600$ liegt.

Ein Einfluß des Lösungsmittels konnte von Waliaschko[1]) bei dem Acetylsalicylaldehyd nicht festgestellt werden. Bei der Methoxylverbindung fand ich, daß die Absorption in alkoholischer Lösung gegen eine solche in Ligroin etwas nach Rot verschoben ist (Tafel II). Einen ähnlichen Unterschied weisen die Absorptionskurven des Salicylaldehyds in den verschiedenen Lösungsmitteln auf (Tafel III). Auch hier hat das dissoziierende Lösungsmittel, Alkohol, die Absorption nach Rot verschoben.

In diesem Falle konnte der Befund von Waliaschko[2]) nicht bestätigt werden. Nach ihm soll die Absorption dieser Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln der Kundtschen Regel folgen. Ich habe jedoch beobachtet, daß die Absorption proportional der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels nach Rot verschoben wird,

[1]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**, 990 (1910).
[2]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**, 754 (1910).

ähnlich wie dies nach Waliaschko[1]) bei der Absorption des p-Oxybenzaldehyds in verschiedenen Lösungsmitteln der Fall ist. Hier, wie öfters, versagt also die Kundtsche Regel, und die Absorptionsgrenzen verschieben sich in demselben Sinne, wie ich dies beim Salicylaldehyd festgestellt habe. Beim m-Oxybenzaldehyd, dessen Absorption Waliaschko[2]) ebenfalls in verschiedenen Medien gemessen hat, laufen die Kurven teilweise durcheinander, so daß kein klares Bild entsteht. Doch können diese nur geringen Unterschiede auch durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bedingt sein, widersprechen also meinen Beobachtungen nicht.

3,5-Dibromsalicylaldehyd und Derivate.
(Tafel IV.)

Die Darstellungsweise dieser Verbindung wurde schon oben mitgeteilt. Die Acetylverbindung des Dibromderivates wurde wie die des Salicylaldehyds gewonnen und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Äther den angegebenen Schmelzpunkt 90°.

Das Methoxylderivat, aus dem Natriumsalz durch Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung gewonnen, bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

Die Absorptionsverhältnisse des Dibromsalicylaldehyds und seiner Derivate (Tafel IV) sind denen des Salicylaldehyds ganz ähnlich. Indessen ist die Absorption durch die geringe bathochrome Wirkung der beiden Bromatome bisweilen ein wenig nach Rot verschoben.

Das Acetylderivat zeigt wieder, wie das entsprechende Salicylaldehydderivat, nur ein kleines Band bei $\frac{1}{\lambda} = 3500$, absorbiert aber mit steigender Schichtdicke stärker als der bromfreie Acetylsalicylaldehyd, so daß seine Kurve die der Methoxylverbindung in den höchsten Schichtdicken schneidet. Das entsprechende 3,5-Dibromderivat des Benzaldehyds konnte nicht zum Vergleich herangezogen werden, da in der Literatur Angaben darüber fehlen und die Darstellung nur auf großen Umwegen möglich gewesen wäre.

---

[1]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**, 757 (1910).
[2]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**, 769 (1910).

Die Absorption der bromierten Methoxylverbindung ist, wie die des Salicylaldehyds, gegen die der Acetylverbindung nach Rot verschoben und zeigt auch wieder das tiefe Band, dessen Maximum ebenfalls ungefähr bei $\frac{1}{\lambda} = 3200$ liegt.

Auch der freie Dibromsalicylaldehyd zeigt das tiefe Band des Salicylaldehyds. Seine Absorption ist gegen die der Methoxylverbindung wieder weiter nach Rot verschoben. Das Band liegt bei $\frac{1}{\lambda} = 2900$, also um etwa 200 Wellenlängen weiter nach dem Rot hin als beim Salicylaldehyd. Die Absorptionsgrenze verläuft im allgemeinen derjenigen der Methoxylverbindung parallel.

Die stärkste, also am weitesten nach Rot verschobene Absorption zeigt von den Derivaten des Dibromsalicylaldehyds, wie zu erwarten war, das Natriumsalz. Das selektive Band, das bei der Hydroxylverbindung noch mäßig entwickelt war, hat sich gewaltig ausgedehnt und nach Rot verschoben, sein Boden liegt bei $\frac{1}{\lambda} = 2500$.

Die Absorption des Dibromsalicylaldehyds und seiner Derivate wurde nur in Alkohol gemessen.

2, 3, 4-Trioxy-1-Acetophenon (Gallacetophenon) und Derivate. (Tafel V).

Dieses Trioxyacetophenon wurde nach Nencki[1]) durch Erhitzen von Pyrogallol und Eisessig mit Zinkchlorid auf 140°—145° dargestellt und nach mehrmaligem Kochen seiner wäßrigen Lösung mit Tierkohle und Umkristallisieren in perlmutterglänzenden weißen Blättchen vom Schmelzpunkt 168° erhalten. Von den Derivaten wurde das Triacetat nach Löwy[2]) aus der Hydroxylverbindung durch Kondensation mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther bildete es weiße Kristallnadeln, die den angegebenen Schmelzpunkt 83° zeigten.

[1]) J. pr. Cem. **23**, 538, (1881).
[2]) Berl. Ber. **30**, 1465 (1897).

Das optische Verhalten des Gallacetophenons und seines Acetylderivates folgt wieder der Gesetzmäßigkeit, daß die Acetylverbindung eine Absorption zeigt, deren Grenze gegenüber derjenigen der Hydroxylverbindung weiter nach dem Ultraviolett verschoben ist.

Die Kurve des Triacetates verläuft in höheren Schichtdicken sehr steil. Eine selektive Absorption ist nicht vorhanden, doch bildet die Kurve bei $\frac{1}{\lambda} = 3000$ einen Knick. Das Triacetylderivat des 2, 3, 4-Trioxyacetophenons absorbiert nicht so ähnlich wie die Muttersubstanz, also das Acetophenon. Dennoch ist eine Verwandtschaft der beiden Absorptionsspektren nicht zu verkennen, da auch die Kurve des Acetophenons in ihrem mittleren Verlauf einen Knick zeigt, wie er beim Triacetat des Gallacetophenons zu finden ist. Ferner liegen die Absorptionskurven in höheren Schichtdicken parallel, wiewohl um 500 reziproke Wellenlängen gegen einander verschoben, da das Acetophenon weniger absorbiert. In niederen Schichtdicken läßt die Ähnlichkeit der beiden Absorptionskurven stark nach, da bei dem Gallacetophenonderivat die Absorption mit der Schichtdicke schneller wächst, als beim Acetophenon. Diese Tatsache wird vielleicht erklärt durch die kompliziertere Natur des Gallacetophenons, also durch die Häufung von Hydroxylgruppen oder vielmehr Acetoxylgruppen.

Das freie Gallacetophenon zeigt die selektive Absorption der Hydroxylverbindungen; seine Absorptionsgrenze ist ebenfalls gegen die des Acetylderivates nach Rot verschoben. In großen Schichtdicken verläuft die Kurve der des Triacetates parallel. An der Stelle, wo die Absorptionskurve der Acetylverbindung den Knick aufweist, liegt in der Kurve der Hydroxylverbindung die selektive Absorption, doch ist sie in geringere Schichtdicken verschoben.

Ein Natriumsalz des Gallacetophenons konnte zur Untersuchung nicht herangezogen werden, denn die Lösung des Gallacetophenons in Alkalien und auch schon in Soda ist zwar im ersten Augenblick dunkelgelb, dunkelt aber durch Oxydation sehr rasch.

2, 4, 5-Trioxyacetophenon und Derivate.
Tafel VIa und VIb).

Dieses Isomere des Gallacetophenons soll nach seinen Entdeckern Bargellini und Avrutin[1]) sehr merkwürdige Eigenschaften besitzen. Durch Einwirkung von 30 Teilen Triacetyloxyhydrochinon auf eine Lösung von 45 Teilen Zinkchlorid in 45 Teilen Eisessig bei 140° entsteht nach diesen Autoren ein Reaktionsprodukt, das im wesentlichen aus zwei Stoffen, einem farblosen und einem granatroten besteht, die sich durch siedendes Benzol von einander trennen lassen, da der farblose, im Gegensatz zum roten, darin leicht löslich ist. Der nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 165°—166° schmelzende farblose Stoff ist nach den Verfassern das 4, 5-Diacetyl-2, 4, 5-Trioxyacetophenon. Der in heißem Benzol kaum lösliche Stoff wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in roten Kristallen vom Smp. 200°—202° erhalten und ist nach denselben Autoren das freie 2, 4, 5-Trioxyacetophenon.

Diese rote Farbe des 2, 4, 5-Trioxyacetophenons war sehr auffallend, da das isomere Gallacetophenon farblos und sogar das 2, 3, 4-Trioxybenzophenon nur gelb ist, obwohl das Phenyl ein weit stärkerer Chromophor als das Methyl ist. Aus diesem Grunde wurden die Versuche von Bargellini und Avrutin wiederholt und das rote Produkt genau untersucht.

Der Versuch, das 2, 4, 5-Trioxyacetophenon nach Bargellini und Avrutin darzustellen, ergab auch wirklich zwei verschiedene Stoffe, von denen der farblose die von den Verfassern beschriebenen Eigenschaften besaß. Der rote, in Benzol kaum lösliche Rückstand, verhielt sich jedoch wesentlich anders. Er bildete nach dem Umkristallisieren aus Wasser zwar rote Kristalle; dieselben schmolzen jedoch nicht bei 200°—202°, sondern stets schon bei 176°, wie durch zahlreich wiederholte Einzeloperationen bestätigt wurde. Bei weiteren Versuchen, den roten Stoff durch Kochen seiner Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Äther unter Zusatz von Tierkohle zu reinigen, war nach dem Abfiltrieren die ursprünglich rote Lösung völlig farblos geworden und ergab auch farblose Kristalle, die wie das oben behandelte Diacetat bei 165° schmolzen. Dennoch sind beide Stoffe nicht identisch, da nur das erstere, das Diacetat in

[1]) Gazz. chim. it. **42**. II. 351 (1912).

Benzol löslich, der andere darin unlöslich ist. Die schon an sich kaum wahrscheinliche Annahme, daß sich das in Benzol unlösliche Produkt beim Kochen mit Alkohol und Tierkohle zersetzt haben könnte, bestätigte sich nicht, da die Lösung in Äther schon durch bloßes Schütteln mit Tierkohle vollkommen entfärbt werden konnte. Eine Wiederholung der Versuche zeitigte dasselbe Resultat. Sicher ist danach die rote Farbe dem Kondensationsprodukt nicht eigen, sondern einem schon durch Tierkohle entfernbaren fremden Farbstoff zuzuschreiben, der allerdings wohl nach seinem Verhalten bei der Methylierung in naher Beziehung zum farblosen 2,4,5-Trioxyacetophenon steht. Der Einfachheit halber werde der ursprüngliche rote, in Benzol unlösliche Stoff A, und der daraus durch Reinigen mit Tierkohle erhaltene farblose Stoff B genannt. Bei der Methylierung des Stoffes A wurde ein merkwürdiges Resultat erhalten. Der Trimethyläther nämlich, der nach Bargellini und Avrutin durch Methylierung aus A mit Dimethylsulfat entstehen sollte, wurde tatsächlich, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, erhalten. 5 g des Ausgangsmaterials lieferten nur 0,2 g des farblosen Trimethyläthers von den in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Um so merkwürdiger war es, daß dieser Methyläther aus dem entfärbten Stoff B, also dem reinen Trioxyacetophenon, überhaupt nicht erhalten werden konnte. Dieser Stoff war, wie das isomere Gallacetophenon, gegen Alkalien so empfindlich, daß er sich fast sofort zersetzte, sobald er durch die Lauge gelöst wurde.

Die Acetylderivate ließen sich in der von den Verfassern angegebenen Weise und von den dort angegebenen Eigenschaften erhalten. Das Diacetylderivat war schon in dem ersten Reaktionsprodukt enthalten und ließ sich daraus, wie oben angegeben, rein vom Schmelzpunkt 165°—166° erhalten und ergab durch Kochen mit Acetylchlorid das Triacetat, das nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 110°—111° schmilzt.

Die optischen Befunde bei diesem Trioxyacetophenon und seinen Derivaten weichen von denen der anderen untersuchten Verbindungen völlig ab. Ganz besonders auffallend ist die große Kompliziertheit der Absorptionskurven gegenüber denen der anderen Oxyketone, namentlich des isomeren Gallacetophenons. Sodann ist die Gesetzmäßigkeit, wie sie sonst bei den Derivaten scharf zu Tage tritt, nicht mehr vorhanden.

Am weitesten nach dem Ultraviolett ist die Absorption des Stoffes B vom Schmelzpunkt 165° verschoben (Tafel VIa), dann folgen die Kurven des Trimethyläthers und des Diacetylderivates (Tafel VIb), während sich das Diacetylderivat (Tafel VIb) in seinem Absorptionsvermögen völlig anders verhält. In den höchsten Schichtdicken ist seine Kurve ähnlich der des Trimethyläthers, fällt aber etwas flacher ab. Die Absorption läßt also mit abnehmender Schichtdicke schneller nach als beim Trimethyläther. Bei der Schichtdicke von 1000 mm wird die Lösung sehr schnell durchlässiger, so daß die Absorptionskurve nach dem Ultraviolett sehr flach abfällt, bis bei der Schichtdicke von 100 mm die Absorption überhaupt aufhört. Eine optische Ähnlichkeit des Triacetates mit Acetophenon ist nicht zu erkennen. Das primär erhaltene, von dem roten Farbstoff begleitete Produkt A absorbiert im Ultraviolett ähnlich wie das reine Trioxyacetophenon B, zeigt aber eine Parallelverschiebung der Absorptionsgrenze nach Rot.

Da das optische Verhalten dieses Trioxyacetophenons von Bargellini und Avrutin von dem der übrigen untersuchten Verbindungen in so hohem Maße abweicht und die reine Verbindung überhaupt nicht rot, sondern farblos ist, so lag es nahe, die Richtigkeit der von den Autoren nur auf Grund von Analysen aufgestellten Formel zu prüfen. Zur Feststellung der empirischen Formel waren die Acetylverbindungen von vornherein deshalb ungeeignet, weil ihnen allen, gleich dem einfachen Keton, die empirische Formel $(C_2H_2O)_n$ zukommt. Der Trimethyläther von der empirischen Formel $C_{11}H_{14}O_4$ hätte sich hierfür besser geeignet, war aber nur einmal in sehr geringer Ausbeute aus dem Stoff A gewonnen worden und konnte aus dem reinen Trioxyketon B nicht dargestellt werden. Ebensowenig gelang es, ein Oxim oder Hydrazon darzustellen. Auch Bromieren führte nicht zum Ziel, da das farblose Produkt B durch Brom in eine ziegelrote Verbindung übergeführt, also durchgreifend verändert worden war. Auch der Nitrierung war der Körper nicht zugänglich, da er durch Salpetersäure oxydiert wurde.

Hiernach muß die Frage offen bleiben, ob das Kondensationsprodukt wirklich das 2, 4, 5-Trioxyacetophenon ist, das danach optische Anomalien zeigen würde. Sicher ist aber dieser Stoff in reinem Zustande nicht, wie angegeben, rot, sondern farblos.

2, 3, 4-Trioxybenzophenon (Tafel VII) *(Alizaringelb A) und Derivate.*

Dieses Präparat wurde mir durch die freundliche Vermittlung von Herrn Professor Hantzsch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik überlassen. Es führt in der Literatur auch den Namen Alizaringelb A, da es als Beizenfarbstoff in der Kattundruckerei Verwendung findet. Es kristallisiert mit $1\,^1/_2$ Molekülen Kristallwasser in gelben Nadeln, die ihr Wasser bei 100° vollkommen verlieren und alsdann bei 141° schmelzen.

Das Triacetat wurde aus der Hydroxylverbindung nach Graebe und Eichengrün[1]) durch dreistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es weiße Nadeln vom Smp. 117°.

Der Trimethyläther des 2, 3, 4-Trioxybenzophenons wurde nach Bartolotti[2]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf Pyrogalloltrimethyläther in Gegenwart von Benzol hergestellt. Bartolotti beschreibt den Stoff als syrupartige farblose Flüssigkeit, die nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Nach wiederholtem Kochen seiner ätherischen Lösung mit Tierkohle gelang es mir aber, den Trimethyläther in vollkommen farblosen Kristallen zu erhalten, die konstant bei 111° schmolzen.

Ein Natriumsalz, das sich zur optischen Untersuchung geeignet hätte, konnte trotz vieler Mühe nicht erhalten werden, da sich die ausgeschiedenen Kristalle sehr rasch unter Braunfärbung zersetzten. Die Lösung dieses Salzes oxydiert sich noch rascher.

Die Absorption des 2, 3, 4-Trioxybenzophenons und seiner Derivate zeigt die übliche Regelmäßigkeit.

Das Triacetat absorbiert, wie die Acetylderivate der anderen Verbindungen, am einfachsten. Seine Absorption ist gegen die der anderen Derivate am stärksten nach dem Ultraviolett verschoben und verläuft allgemein. Etwa bei $\frac{1}{\lambda} = 3000$ weist die Kurve einen Knick auf, und bei $\frac{1}{\lambda} = 3600$ ist ein zweiter in geringerer Schichtdicke angedeutet. Bei dieser Acetylverbindung tritt die Ähnlichkeit mit der hydroxylfreien Verbindung,

[1]) Ann. **269**, 300 (1892).

[2]) Gazz. chim. **27**. II. 22 (1897).

dem Benzophenon, sehr deutlich zu Tage. Beide Kurven zeigen allgemeine Absorption und an derselben Stelle des Spektrums einen Knick, der nur beim Benzophenon in höheren Schichtdicken liegt. Bei etwa $\frac{1}{\lambda} = 3700$ ist in den Kurven beider Verbindungen ein zweiter Knick angedeutet. Die Absorptionsgrenzen laufen durch alle Schichtdicken ungefähr parallel. Beim Benzophenon ist die Grenze der Absorption gegen die der Acetylverbindung um etwa 100 Wellenlängen nach Ultraviolett verschoben.

Der Trimethyläther absorbiert bei $\frac{1}{\lambda} = 3500$ schwach selektiv und in größeren Schichtdicken allgemein. Die Absorption ist gegen die des Acetylderivates nach Rot verschoben.

Die Absorption der freien Hydroxylverbindung ist wesentlich anders als die des Acetates und des Methyläthers. Schon bei einer Schichtdicke von etwa 10 mm tritt ein Band auf, das sich über eine Schicht von 70 mm erstreckt und bei $\frac{1}{\lambda}$ 3200 liegt. Die Absorptionsgrenze ist gegen die der Methoxylverbindung um ungefähr 300 reciproke Wellenlängen nach Rot verschoben. Sie läuft in den höheren Schichtdicken mit ihr parallel.

Das Natriumsalz konnte leider aus den oben angeführten Gründen nicht zur Untersuchung herangezogen werden.

1-Oxyxanthon und Derivate.

(Tafel VIII a und VIII b.)

1-Oxyxanthon wurde nach Michael[1]) durch zweistündiges Erhitzen eines Gemenges von gleichen Teilen Resorcin und Salicylsäure mit Zinkchlorid erhalten. Nach der Literaturangabe soll das Gemisch bis zum Schmelzen erhitzt werden, doch wurden die Ausbeuten bei der von mir innegehaltenen Temperatur von 165°—170° besser, obwohl sie auch so 5 % der Theorie nicht überschritten. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit verdünnter Natronlauge, Zersetzen des schwer löslichen Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure und wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das Präparat den verlangten Schmelzpunkt 147°.

[1]) Berl. Ber. **26**, 70 (1893).

Die Acetylverbindung wurde ebenfalls nach Michael durch Kochen der Hydroxylverbindung mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet sie weiße Kristallnadeln, die konstant bei 168° schmelzen.

Über den Methyläther des 1-Oxyxanthons findet sich in der Literatur nur die Angabe von Kostanecki und Dreher[1]), daß sie vergeblich versucht haben, das 1-Oxyxanthon zu methylieren. Dennoch ist es mir gelungen, das 1-Methoxyxanthon darzustellen. Man setzt zur Lösung von 1 Mol 1-Oxyxanthon in einem großen Überschuß von Methyljodid 1,5 Mol vollkommen reines, alkalifreies, frisch gefälltes und wiederholt mit Wasser und Aceton gewaschenes Silberoxyd und erhitzt das Gemisch drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Das Reaktionsgefäß darf während dieser Zeit nicht außer Acht gelassen werden, da das Silberoxyd heftige Siedeverzüge verursacht. Nach Beendigung der Reaktion wird das überschüssige Methyljodid abdestilliert und der Rückstand mehrere Male mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte werden mit feiner Tierkohle solange gekocht, bis der Äther vollkommen farblos ist und hierauf stark eingeengt. Alsdann scheidet sich der Methyläther in farblosen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 132° konstant. 1-Oxyxanthonmethyläther löst sich leicht in allen organischen Lösungsmitteln. Eine Analyse erübrigte sich, da seine Absorptionskurve der des 1-Oxyxanthons sehr ähnlich ist und der sonst beobachteten Regelmäßigkeit folgt, wonach der Methyläther immer etwas schwächer absorbiert als die Hydroxylverbindung.

Das Natriumsalz des 1-Oxyxanthons wurde wie das des Salicylaldehyds aus der alkoholischen Lösung der Hydroxylverbindung mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat gefällt und durch Auswaschen mit Alkohol und Äther in reinem Zustand als feines orangegelbes Pulver erhalten.

Das optische Verhalten des 1-Oxyxanthons und seiner Derivate zeigt wieder dieselbe graduelle Verschiedenheit in der Reihenfolge: Acetylderivat, Methyläther, Hydroxylverbindung, Natriumsalz.

Am weitesten nach dem Ultraviolett verschoben liegt also wieder die Absorptionsgrenze der Acetylverbindung

[1]) Berl. Ber. **26**, 70 (1893).

(Tafel VIII a). Die Absorptionskurve zeigt einen ziemlich steilen Abfall, um bei $\frac{1}{\lambda} = 3000$ ein Band zu bilden. Fast identisch mit dieser Kurve ist die der Wasserstoffverbindung, des Xanthons. In der Schichtdicke von 10000 mm noch um 150 reciproke Wellenlängen verschieden, konvergieren sie nach kleinen Schichtdicken, um schließlich vollkommen zusammenzufallen. Die Acetoxylverbindung des Xanthons zeigt von allen untersuchten Verbindungen die größte Ähnlichkeit mit ihrer Muttersubstanz.

Methoxyxanthon (Tafel VIII b) zeigt eine Absorptionsgrenze, die parallel der des Acetoxylderivates um etwa 150 reciproke Wellenlängen nach Rot verschoben ist. Das Absorptionsband ist etwas breiter geworden.

Das freie Oxyxanthon (Tafel VIII b) hat die Absorptionsgrenze noch weiter nach Rot zu verschoben, auch wächst die Absorption mit steigender Schichtdicke schneller als bei der Methoxylverbindung. Das Absorptionsband ist noch breiter geworden und wieder nach größeren Schichtdicken verlagert. Es liegt ungefähr bei $\frac{1}{\lambda} = 2800$.

In verstärktem Maße treten diese Verhältnisse bei dem bereits gelben Natriumsalz des 1-Oxyxanthons in Erscheinung (Tafel VIII b). Die Absorption ist schon in das sichtbare Spektralgebiet verschoben; sie wächst mit der Schichtdicke noch stärker als bei der Hydroxylverbindung. Das Absorptionsband ist sehr breit geworden und in noch größere Schichtdicken gerückt.

Phenol und Derivate. (Tafel IX.)

Ein besonders deutliches und einfaches Beispiel für das typische optische Verhalten der Methoxyl- und Acetoxylgruppe zeigt ein Vergleich der Absorption des Phenols, des Anisols, des Phenolacetats und des Benzols.

Am weitesten im Ultraviolett liegt die Absorptionskurve des Benzols mit ihren 6 Bändern. Durch die Einführung der Acetoxylgruppe in den Benzolkern wird die Absorption um ein geringes nach Rot verschoben, aber gleichzeitig sehr stark vereinfacht, denn sie besitzt nicht mehr die Absorptionsbänder des Benzols; die Kurve des Phenolacetats umrahmt gleich-

sam die des Benzols. Das Verschwinden der Benzolbänder in der Absorption des Phenolacetats ist nicht von Belang, da schon eine so geringe Änderung, wie die Einführung eines Chloratoms in das Benzolmolekül, eine ähnliche Wirkung hervorruft. Auch das Oxyhydrochinontriacetat zeigt noch eine Ähnlichkeit mit dem Benzol, doch ist sein Absorptionsband gegen das des Phenolacetats verstärkt und außerdem die Absorption in geringere Schichtdicken gerückt, eben durch den Einfluß der drei neuen Acetoxylgruppen. Die Methoxylverbindung des Benzols, das Anisol, und das freie Phenol absorbieren weit stärker als das Phenolacetat und außerdem sehr stark selektiv. Die geringen optischen Unterschiede zwischen Phenol und Anisol sind so bekannt, daß sie nicht diskutiert zu werden brauchen.

C. Diskussion.

Außer dem einfachen Phenol enthalten die übrigen untersuchten Phenole und ihre Derivate die Gruppe $Ar\begin{cases}CO\cdot R\\OH\end{cases}$, also neben dem Benzolring noch ein Karbonyl als „Chromophor“ und die Hydroxylgruppe als „Auxochrom“. Sie lassen sich in zwei Gruppen ordnen, nämlich in die strukturell unveränderlichen Nichtelektrolyte: die Acetyl- und Methoxylverbindungen mit den Gruppen $Ar\begin{cases}CO\cdot R\\OCOCH_3\end{cases}$ und $Ar\begin{cases}CO\cdot R\\OCH_3\end{cases}$ und in die Elektrolyte: die freien Phenole und ihre Salze $Ar\begin{cases}CO\cdot R\\OH\ (Me)\end{cases}$, die sich eventuell strukturell verändern, d. h. in die isomeren Aciformen vom Typus: $Ar\begin{cases}C(OH)\cdot R\\O\end{cases}$ umlagern können.

1. Acetoxyl- und Methoxylderivate.

A. Die Absorption der Acetylderivate: $Ar\begin{cases}CO\cdot R\\OCOCH_3\end{cases}$ zeigt die einfachsten optischen Verhältnisse. Sie

liegt gegenüber der aller anderen Verbindungen am weitesten im Ultraviolett und ist außerdem der der freien, nicht hydroxylierten Aldehyde und Ketone meist außerordentlich ähnlich. Diese Ähnlichkeit führt bisweilen sogar zu einer teilweisen Deckung der Absorptionskurven, z. B. in der Xanthonreihe, da Oxyxanthonacetat optisch äußerst ähnlich dem Xanthon ist. Danach wird die auxochrome Wirkung, die durch die Hydroxylierung der Aldehyde und Ketone hervorgerufen wurde, durch den Austausch des Hydroxylwasserstoffes gegen den Acetylrest sehr weitgehend, manchmal fast vollkommen wieder aufgehoben; das heißt mit anderen Worten: Die Absorptionsgrenzen, die durch Einführung des Hydroxyls in das Aldehyd- oder Ketonmolekül nach Rot verschoben wurden, kehren durch Ersatz des Phenolwasserstoffes gegen die Acetylgruppe ungefähr in ihre alte Lage zurück. Daß die Ähnlichkeit der Kurven der Acetylderivate mit den Grundverbindungen nicht zur vollkommenen Identität führt, läßt sich auf die durch die Acetylierung bedingte Vergrößerung des Moleküls und das im Acetat enthaltene chromophore Carbonyl erklären. Beide Ursachen verstärken also die Absorption der Acetylderivate $Ar \cdot OCOCH_3$ gegenüber der der Kohlenwasserstoffe. Dieser Effekt der Acetoxylgruppe ruft, wie zu erwarten, bei Stoffen mit schwächerer Absorption und kleinerem Molekulargewicht eine größere Wirkung hervor als bei solchen, die stärker absorbieren und ein größeres Molekül, namentlich mehrere an sich absorbierende Benzolringe besitzen, da hier die Änderungen durch die Gruppe $OCOCH_3$ geringer sind als dort. Dies zeigt sich beim Vergleich der Kurven des Salicylaldehyds und des Oxyxanthons. In der an sich höher molekularen und stärker absorbierenden Xanthonreihe liegen die Absorptionskurven der Grundverbindung und des Acetylderivates im Durchschnitt noch nicht 50 Wellenlängen auseinander, während sie in der einfacheren Reihe des Salicylaldehyds um etwa 100 Wellenlängen differieren.

B. Die Absorption der Methoxylverbindungen: $Ar\begin{cases} CO \cdot R \\ OCH_3 \end{cases}$ ist im Vergleich mit der der Acetylderivate viel weiter nach Rot verschoben, was gemäß der bekannten auxochromen Wirkung der Methoxylgruppe nicht anders zu erwarten war. Außerdem ist aber die Absorption dieser Derivate auch meistens komplizierter und speziell selektiver ge-

worden, was durch das Auftreten mehr oder weniger tiefer Absorptionsbänder zum Ausdruck kommt.

Waliaschko [1]) vertritt die Ansicht, daß die Acetyl- und Methoxylverbindungen der Salicylaldehyd-Derivate eine Absorption von gleichem Typus zeigen. Dem kann man nur sehr bedingt zustimmen. Allerdings ist hier eine Ähnlichkeit insofern vorhanden, als in beiden Spektren Bänder auftreten. Doch sind diese Bänder, wie die Tafeln Ia und Ib zeigen, an Ausdehnung und Lage so verschieden und besitzen ihren Boden in so verschiedenen Schichtdicken, daß diese beiden Kurven nicht gut zu demselben Typus gerechnet werden können. Hierzu kommt, daß das Spektrum des Acetylsalicylaldehyds — und nur dieses — dem des Benzaldehyds überraschend ähnlich ist, da in dem Acetylderivat das Band sehr schwach geworden ist. Dies trifft jedoch für den Methyläther nicht zu, der vielmehr dem Typus des Salicylaldehyds zuzurechnen ist.

2. Freie Phenole und ihre Salze.

Kompliziertere Verhältnisse als die strukturell unveränderlichen Nichtelektrolyte, die Acetyl- und Methoxylverbindungen, zeigen die Elektrolyte, die Hydroxylverbindungen und ihre Salze.

Die Absorption der Elektrolyte ist stets gegenüber derjenigen der nicht dissociierten Verbindungen weiter nach Rot zu verschoben, aber innerhalb sehr weiter Grenzen. Manche Hydroxylverbindungen absorbieren nur so wenig stärker als die Methoxylderivate, daß die beiden Verbindungsklassen optisch fast identisch sind. Im anderen Extrem ist dagegen die Absorptionsgrenze der Hydroxylverbindungen gegen die der Methoxylverbindungen viel stärker nach Rot verschoben, und dann zeigt sie in ihrem Verlauf eine große Ähnlichkeit mit der der Salze, die stets am stärksten absorbieren. Immer aber liegen die Absorptionskurven der Hydroxylverbindungen zwischen denen der Methoxylderivate und der Salze. Die Absorption dieser Salze ist von der aller übrigen Verbindungen am meisten verschieden und durch stärkste, beziehungsweise selektivste Selektivabsorption charakterisiert.

[1]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**. 755. (1910)

3. Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption.

Die Absorption der Acetylverbindungen ist von der Natur des Lösungsmittels praktisch unabhängig, wie dies schon Waliaschko[1]) für den Acetylsalicylaldehyd gezeigt hat. Die Absorption ist also in den verschiedenen Medien fast konstant. Auch hierin zeigen also die Acetylderivate die größte Einfachheit im optischen Verhalten.

Die Methoxylverbindungen werden optisch durch Lösungsmittel zwar nur wenig, aber doch merklich beeinflußt. Die geringste Absorption zeigen ihre Lösungen in Ligroin — entsprechend der völlig gesättigten Natur der Paraffine. — In Alkohollösung dagegen ist die Absorption nach Rot verschoben.

Die Hydroxylderivate zeigen in verschiedenen Medien eine verschiedene Absorption, deren Veränderung eine Gesetzmäßigkeit zeigt. In nicht ionisierenden Medien ist die Absorption am schwächsten und wird mit steigender Dissoziationskraft des Lösungsmittels nach Rot verschoben, so daß sie für Wasser ein Maximum erreicht.

Waliaschko schreibt dem Lösungsmittel eine Wirkung auf die Absorption nur insofern zu, als die Kundtsche Regel befolgt wird. Ich habe diese Behauptung nicht bestätigt gefunden. Der Salicylaldehyd, für den nach Waliaschko die Kundtsche Regel gelten soll, verschiebt, wie ich gefunden habe, seine Absorption umgekehrt, also in dem oben angegebenen Sinne. Meine Resultate werden bestätigt durch Versuche, die Waliaschko am p-Oxybenzaldehyd angestellt hat. Auch dessen Absorption wird durch ionisierende Medien nach Rot verschoben. Beim m-Oxybenzaldehyd, bei dem Waliaschko ebenfalls den Einfluß des Lösungsmittels untersucht hat, überschneiden sich die Absorptionsgrenzen teilweise. Dies spricht jedoch nicht gegen meine Beobachtungen, da die Verschiebung der Absorption nicht sehr groß ist und die Unregelmäßigkeiten, die beim m-Oxybenzaldehyd auftreten, im Bereich der Versuchsfehlergrenzen liegen.

Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Absorption der Alkalisalze konnte leider nicht festgestellt werden, da sie in nicht dissoziierenden Medien nicht oder kaum löslich sind.

[1]) Ber. Russ. Chem. Ges. **42**, 990 (1910).

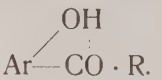
4. Beziehungen zwischen Absorption und Konstitution.

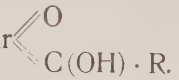
Die oben entwickelten optischen Befunde machen es nötig, die Strukturformeln einiger Klassen der untersuchten Verbindungen zu erweitern, da eine Verschiedenheit der Absorption stets auf eine Verschiedenheit in der Konstitution hinweist.

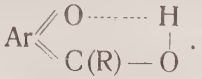
A. Acetoxylverbindungen sind optisch den Grundverbindungen immer sehr ähnlich, ja sogar oft mit ihnen fast identisch. Da die Acetoxylgruppe also keine wesentliche optische Änderung hervorbringt, wird sie auch keine wesentliche chemische Änderung hervorbringen. Für die Acetoxylverbindungen $Ar\begin{cases}COR\\OCOCH_3\end{cases}$ und $Ar \cdot OCOCH_3$ liegt also keine Veranlassung zur Erweiterung ihrer Strukturformel vor. Die beiden Substituenten beeinflussen sich nicht, da sie beide negativ sind, und die Bindungsverhältnisse werden nicht durch irgend welche Restaffinitätswirkungen kompliziert.

B. Wenn aber die Absorption der Methoxylverbindungen gegenüber der der Acetoxylderivate stark nach Rot verschoben und viel ausgesprochener selektiv geworden ist, so muß dies der Ausdruck für eine Konstitutionsänderung sein. Eine Umlagerung kommt natürlich für die Methoxylderivate: $Ar\begin{cases}OCH_3\\COR\end{cases}$ nicht in Betracht, da den Alkylen die Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffs abgeht. Daher wird der auxochrome Effekt des Methoxyls auf eine Betätigung der Restaffinitäten zwischen den beiden Substituenten am Benzolkern zurückzuführen sein. Die Methoxylgruppe ist, da sie nicht, wie die Acetoxylgruppe negativ, sondern positiv ist, wohl mit einer Restaffinität des positiven Methyls mit der negativen Karbonylgruppe abgesättigt. Diese Restaffinitätsbindung drückt sich in einer stärkeren und ausgesprochen selektiven Lichtabsorption aus. Die Strukturformel der Methoxylverbindungen ist danach zu folgender Restaffinitätsformel zu erweitern: $Ar\begin{cases}OCH_3\\CO \cdot R\end{cases}$.

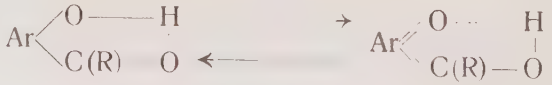
C. Die Hydroxylverbindungen: $Ar\begin{cases}OH\\COR\end{cases}$ sind dann, wenn sie den Methoxylverbindungen optisch sehr ähnlich sind, von derselben Konstitution wie diese, also nicht isomerisierte Phenole. Das ist auch ganz natürlich: Da die Substituenten

OCH_3 und OH, oder besser CH_3 und H beide positiv sind, fällt beiden dieselbe Rolle zu. Es ist also in den Hydroxylverbindungen, die ähnlich den Methoxylderivaten absorbieren, ebenfalls eine Restaffinitätsbindung zwischen dem positiven Wasserstoff und dem negativen Karbonylsauerstoff anzunehmen. Auch die Strukturformel derartiger Oxybenzaldehyde und Oxyketone ist also zu der folgenden Restaffinitätsformel zu erweitern: 

Anders steht es mit den Hydroxylverbindungen, deren Absorption wesentlich stärker ist als die der Methoxylverbindungen und mehr der der Salze ähnelt. Diese stärkere Absorption muß durch stärkere konstitutive Änderung hervorgerufen werden, die nur in einer intramolekularen Umlagerung zu suchen ist. Das bewegliche Phenolwasserstoffatom ist alsdann an das Sauerstoffatom des ungesättigten negativen Karbonyls gewandert und hat damit das Molekül in einen chinoiden Zustand versetzt, wie es folgende Formel ausdrückt:  Da aber auch hier zwischen dem ungesättigten negativen Sauerstoffatom und dem positiven Hydroxylwasserstoff Affinität besteht, ist auch diese Formel zu einer Restaffinitätsformel zu erweitern:



Natürlich gelten diese zwei Formeln nur für die beiden extremen Fälle. Die meisten Hydroxylverbindungen zeigen vielmehr eine zwischen diesen liegende mittlere Absorption, und dann hat man einen Gleichgewichtszustand in der Lösung zwischen den beiden isomeren Formen anzunehmen, wie er folgendermaßen zum Ausdruck kommt:

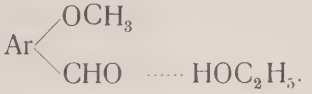


D. Die Salze der untersuchten Phenole zeigen von allen anderen Derivaten stets die stärkste Absorption. Das ist allgemein auf zweierlei Ursachen zurückzuführen: erstens auf denselben Effekt, durch den Phenolnatrium viel stärker absorbiert als Phenol, ein Effekt, dessen Natur noch nicht völlig aufgeklärt, der aber wohl auf eine Bindung von Restaffinitäten der ungesättigten Benzolkohlenstoffatome durch das Metall zurückzuführen

ist; zweitens aber auch darauf, daß in den Phenolen mit Karbonylgruppen die positiven Metallatome eine noch stärkere Affinität zu dem negativen Karbonylsauerstoff als der Wasserstoff zeigen und deshalb eine noch stärkere Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der chinoiden Enolform zur Folge haben, wodurch die Absorption ebenfalls verstärkt wird.

Da Lösungsmittel die Absorption der Acetylverbindungen nicht merklich ändern, so sind letztere in allen Medien in demselben Zustand vorhanden. Lösungsmittel gehen also mit den Acetylderivaten keine Verbindungen ein.

Wenn dagegen schon die Methoxylverbindungen in alkoholischen Lösungen stärker absorbieren als in Ligroin, so wird sich der Alkohol als ungesättigtes Lösungsmittel an die Moleküle des gelösten Stoffes anlagern. Hierbei ist anzunehmen, daß ähnliche Restaffinitätsbeziehungen, wie sie intramolekular zwischen der Methylgruppe und der Karbonylgruppe bestehen, auch extramolekular zwischen dieser und dem Alkohol sich betätigen und dadurch eine Verstärkung der Absorption hervorrufen. Die Anlagerung des Alkohols kann also durch folgende Formel ausgedrückt werden:

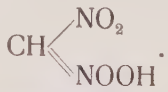


Bei den freien Hydroxylverbindungen, die sich außerdem noch umlagern können, begünstigen ionisierende Medien die Umlagerung und damit die Bildung der chinoiden Enolform. Denn da bloße Dissoziation die Farbe nicht merklich beeinflußt, muß angenommen werden, daß das Anion in den Enolzustand übergegangen ist. Je größer nun die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels ist, um so mehr solcher enolartigen Ionen müssen in der Lösung vorhanden sein. Dies findet wieder seinen Ausdruck in stärkerer Absorption.

II. Über die Absorption von Mono-, Di- und Tricyan-Paraffinen.

(Tafel X.)

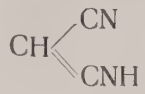
Der Zweck dieser Arbeit war, festzustellen, ob sich ähnliche Unterschiede, wie sie in der Nitroreihe zwischen Nitromethan $CH_3 \cdot NO_2$, Dinitromethan $CH_2 \cdot (NO_2)_2$ und Nitroform $CH \cdot (NO_2)_3$ bestehen, auch bei den entsprechenden Cyanverbindungen, also zwischen Acetonitril $CH_3 \cdot CN$ (oder Propionnitril $C_2H_5 \cdot CN$), Dicyanmethan $CH_2 \cdot (CN)_2$ und Cyanoform $CH \cdot (CN)_3$ optisch nachweisen ließen und namentlich, ob auch bei den Cyanverbindungen, wie bei den Nitroverbindungen,[1]) zwei Reihen von Isomeren existieren, die am Beispiel des Dinitromethans erläutert werden mögen. Dem echten Dinitromethan kommt die Strukturformel $CH_2 \cdot (NO_2)_2$ zu. Von neutralen Medien wird es auch in dieser Form gelöst. Dagegen wird es schon durch Wasser partiell, durch Alkali total isomerisiert zu salzbildendem Acidinitromethan von der Formel



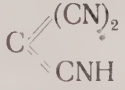
Dieses Verhalten charakterisiert das echte Dinitromethan als Pseudosäure. Diese Acinitrokörper lassen sich nun optisch von den echten Nitrokörpern sehr scharf vermittels ihrer Absorptionsspektra unterscheiden. So ist echtes Dinitromethan charakterisiert durch eine sehr schwache selektive Absorption, während Aci-Dinitromethan viel stärker (über 1000 mal so stark) und viel ausgesprochener selektiv absorbiert. Die Messung der Absorption gibt also ein Mittel an die Hand, das Vorhandensein des einen oder anderen Isomeren in Lösung festzustellen. So könnten

[1]) Hantzsch und Voigt: Berl. Ber. **45**, 85 (1912).

bei den Cyanverbindungen des Methans ähnliche Verhältnisse wie bei seinen Nitroverbindungen bestehen. Das dem Dinitromethan analoge Dicyanmethan (Malonnitril) $(CH_2) \cdot (CN)_2$ könnte sich als echte Cyanverbindung, also als Pseudosäure in die Aciform



umlagern. Dies müßte sich dann ebenfalls in einer Veränderung der Lichtabsorption zu erkennen geben. Und da Tricyanmethan (Cyanoform) bekanntlich eine starke Säure ist, wird dieses sicher überwiegend als echte Säure



existieren, so daß hier umgekehrt optisch festzustellen war, ob es überhaupt als echtes Tricyanmethan $CH(CN)_3$ existiert.

Statt des Acetonitrils, das sich sehr schwer in genügender Reinheit darstellen ließ, wurde Propionnitril zur optischen Untersuchung benutzt, das durch wiederholtes Destillieren im Vakuum bis zur optischen Konstanz gereinigt wurde.

Dicyanmethan $CH_2(CN)_2$ wurde nach Hesse[1]) durch Destillation von Cyanacetamid mit Phosphorpentachlorid im Vakuum als farblose eisartige Masse erhalten, die nach mehrmaligem Destillieren im Vakuum bei 11 mm Quecksilberdruck und 99° siedete und bei 31° schmolz. Hesse fand den Schmelzpunkt seines Präparates bei 29° und gibt an, daß es sich nach kurzer Zeit selbst im Dunkeln braun färbte und allmählich zersetzte. Dagegen war mein Präparat nach fast zwei Jahren nur schwach bräunlich geworden, also zweifellos noch reiner.

Zum Vergleich wurde auch das Dimethylderivat des Dicyanmethans, das Dimethyldicyanmethan $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (CN)_2$ herangezogen, das nach Hesse durch Methylieren des Silbersalzes des Dicyanmethans mit Jodmethyl erhalten wurde. Zur Reinigung wurde es aus Ligroin umkristallisiert und darauf nochmals im Vakuum destilliert. Die farblose eisartige Substanz zeigte den angegebenen Schmelzpunkt bei 32°.

Tricyanmethan oder Cyanoform ist bekanntlich in homogenem Zustand nicht existenzfähig. Daher wurde nur das Cyano-

[1]) Ann. Chem. **18**, 723 (1896).

formnatrium nach der von Hantzsch[1]) und Osswald modifizierten Methode Schmidtmanns[2]) durch Einwirkung von Bromcyan auf das Natriumsalz des Dicyanmethans dargestellt und dieses erst in neutraler Lösung und dann bei Anwesenheit von überschüssigen Säuren optisch untersucht.

Propionnitril, $C_2H_5 \cdot CN$, zeigt selbst in homogenem Zustand, also ohne Lösungsmittel, nur eine ganz schwache, allgemeine Absorption. Schon hiernach ist die Cyangruppe ein viel schwächerer Chromophor als die Nitrogruppe; denn Nitromethan zeigt stärkere und sogar selektive Absorption. Ferner, während die neutrale und die alkalische Lösung des Nitromethans sehr verschiedene Spektra zeigen, so daß danach in Alkali die Aci-Form vorhanden ist, kann das Propionnitril überhaupt nicht analog untersucht werden, denn die Absorption des homogenen Stoffes ist selbst in hohen Schichtdicken so gering, daß sich das Photogramm nicht diskutieren läßt und daß sie in geringen Schichtdicken für den benutzten Apparat unmeßbar wurde.

Die Absorption des Dicyanmethans ist in allen angewandten Lösungsmitteln praktisch identisch. Sie liegt gleichfalls im äußersten Ultraviolett und ist außerordentlich schwach, zeigt aber ein sehr kleines Band bei $\frac{1}{\lambda} = 3900$. In alkalischer Lösung konnte Dicyanmethan nicht photographiert werden, da sich die Lösungen sofort unter Gelbfärbung zersetzten. Auch die Lösung in alkoholischem Natriumäthylat ist ebenso veränderlich.

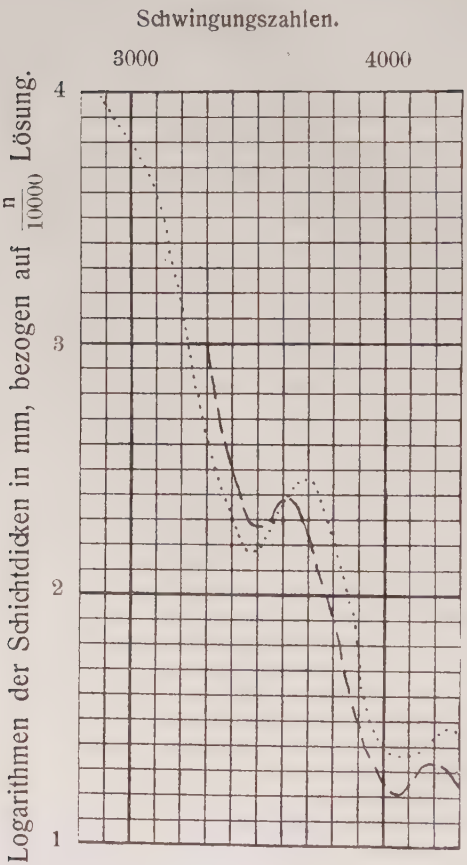
Die Absorption des Dimethyldicyanmethans ist mit der des Dicyanmethans fast identisch, denn die vorhandenen Unterschiede liegen innerhalb der Versuchsfehler. Da auch diese nicht isomerisierte Dimethylverbindung $(CH_3)_2 \cdot C \cdot (CN)_2$ dasselbe kleine Absorptionsband zeigt wie das Dicyanmethan, so ist dasselbe für die Gruppe: $C(CN)_2$ ebenso charakteristisch wie das Band der Nitrogruppe im Nitromethan und nicht etwa ein Anzeichen für das Vorhandensein einer Aci-Cyanverbindung $HC\begin{matrix}CN\\CNH\end{matrix}$. Damit stimmt überein, daß das Dicyanmethan sich durch Alkalien völlig zersetzt, statt, wie das Dinitromethan sich hierbei glatt zu isomerisieren. Die Ähnlichkeit mit dem Dinitro-

[1]) Berl. Ber. **32**, 641 (1899).
[2]) Berl. Ber. **29** 1172 (1896).

methan ist also nur begrenzt. In der Kurventafel sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nur die beiden extremsten Kurven, die des Propionnitrils und des Dimethyldicyanmethans eingezeichnet. Die Absorptionsgrenzen der anderen eben besprochenen Stoffe liegen dazwischen.

Freies Cyanoform, d. i. die Lösung des Natriumsalzes in einem großen Überschuß von Salzsäure, absorbiert fast wie das Natriumsalz in Wasser und in Alkohol. Alle Kurven verlaufen nahezu kontinuierlich und zeigen nur bei $\frac{1}{\lambda} = 3500$ einen schwachen Knick, aber kein Band. Die Identität aller drei Kurven beweist, daß in allen Lösungen nur die Aciform $(CN)_2 : C : CNH$ vorhanden ist. Das Cyanoform ist also insofern mit dem Nitroform ähnlich, als es in der Aciform besteht, ist aber von ihm dadurch verschieden, daß es nur in der Aciform zu bestehen scheint. Denn die Pseudoform, das echte Tricyanmethan $[CH](CN)_3$, das dem echten Nitroform $[CH](NO_2)_3$ entsprechen würde, ist optisch auch in Lösung nicht nachweisbar. Hiermit wird die schon von Schmidtmann beobachtete Tatsache, daß das freie Cyanoform nicht existenzfähig ist, bestätigt. Daß die Absorption des Aci-Cyanoforms viel schwächer ist als die des Aci-Nitroforms, entspricht der auch sonst beobachteten, viel geringeren chromophoren Natur der Cyangruppe.

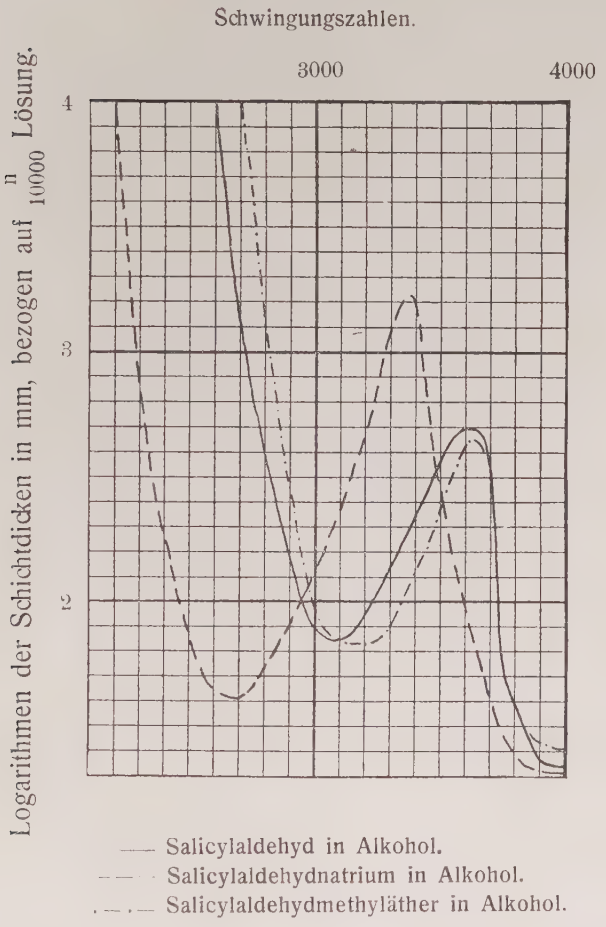
Tafel Ia.



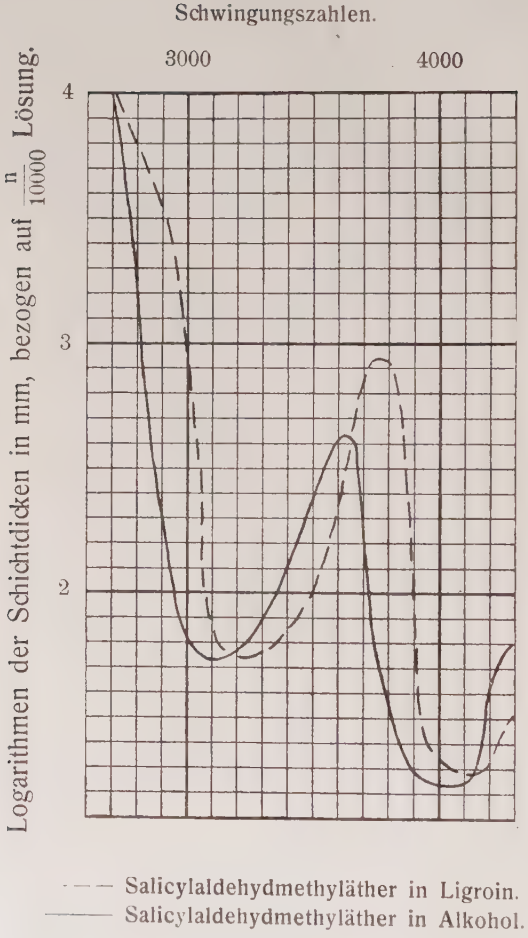
— — — Benzaldehyd
..... Acetylsalicylaldehyd (nach Waliaschko) } in Alkohol.

Tafel Ib.

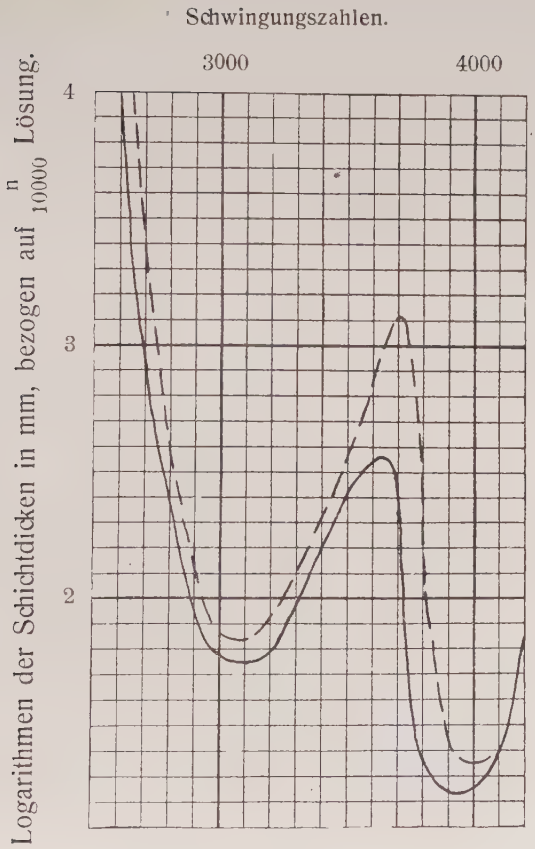
Salicylaldehyd (2) $HO \cdot C_6H_5 \cdot CHO$ (1) und Derivate.



Tafel II.

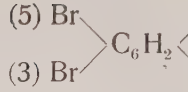

Schwingungszahlen.
3000
4000
4
3
2
Logarithmen der Schichtdicken in mm, bezogen auf $\frac{n}{10000}$ Lösung.
Salicylaldehydmethyläther in Ligroin.
Salicylaldehydmethyläther in Alkohol.

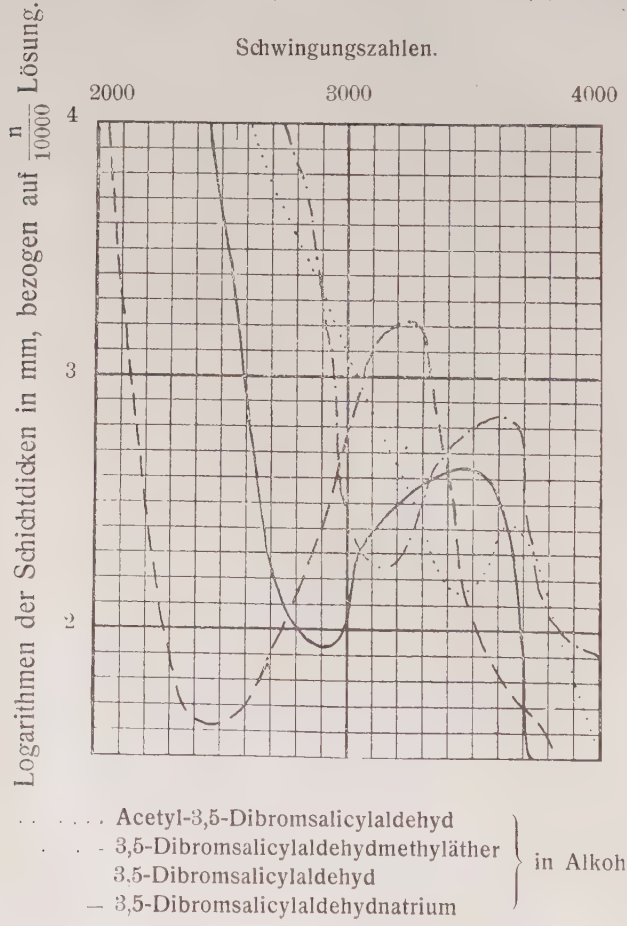
Tafel III.



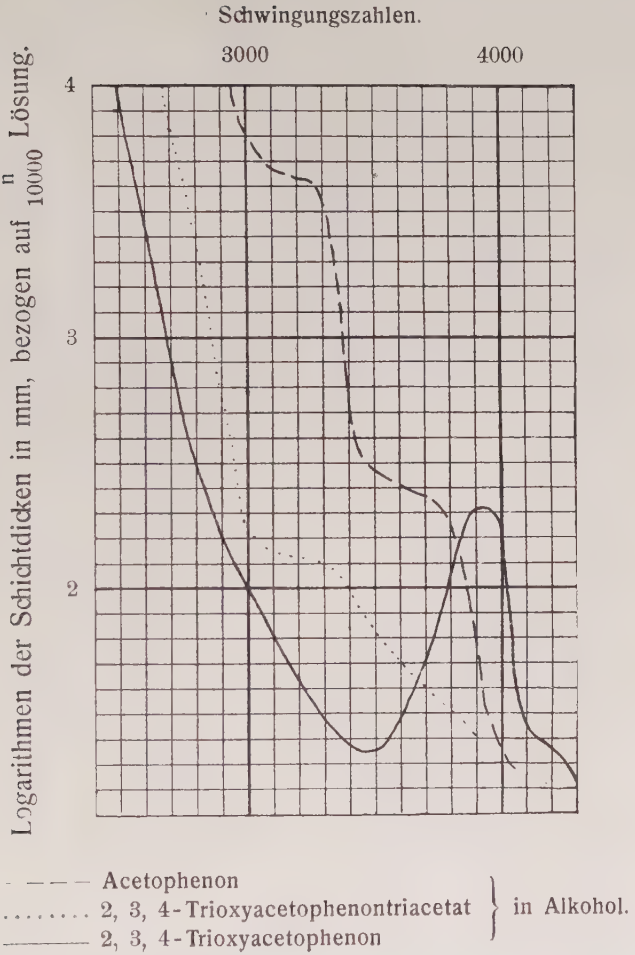
Salicylaldehyd in Ligroin.
Salicylaldehyd in Wasser.

Tafel IV.

3,5-Dibromsalicylaldehyd  und Derivate.



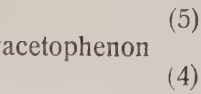
Tafel V.



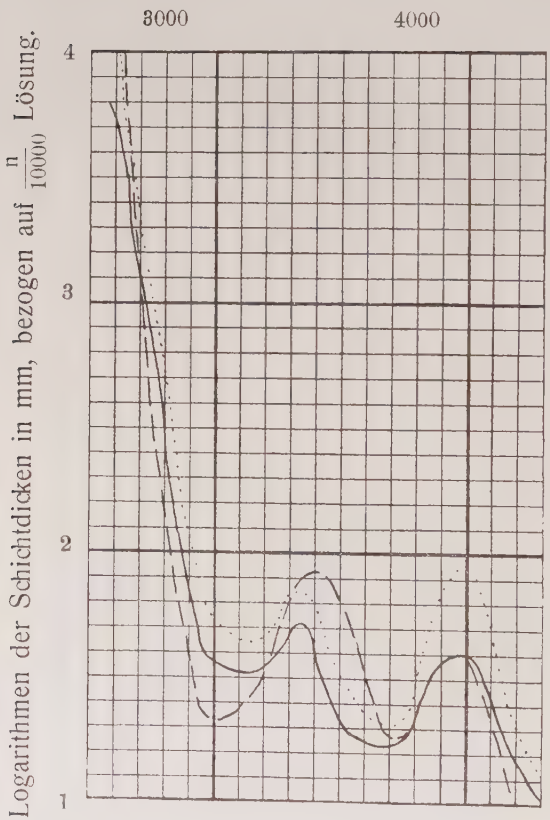
– – – – Acetophenon
..... 2, 3, 4-Trioxyacetophenontriacetat } in Alkohol.
——— 2, 3, 4-Trioxyacetophenon

Tafel VIa.

2, 4, 5-Trioxyacetophenon

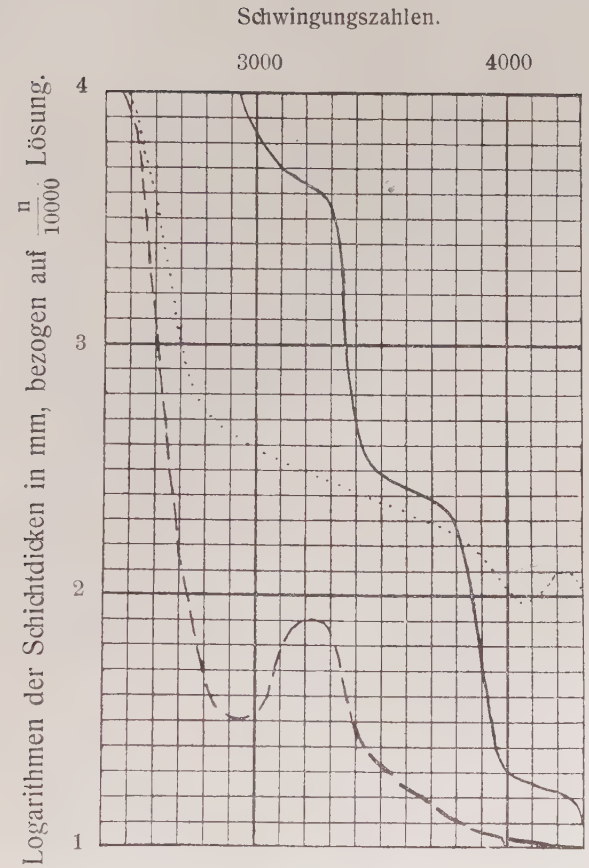


und Trimethyläther.



..... 2, 4, 5-Trioxyacetophenon (entfärbt) Stoff B
2, 4, 5-Trioxyacetophenon (rot) Stoff A
2, 4, 5-Trioxyacetophenontrimethyläther
} in Alkohol.

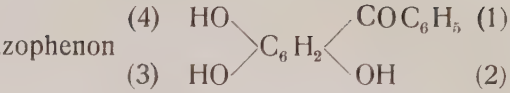
Tafel VI b.



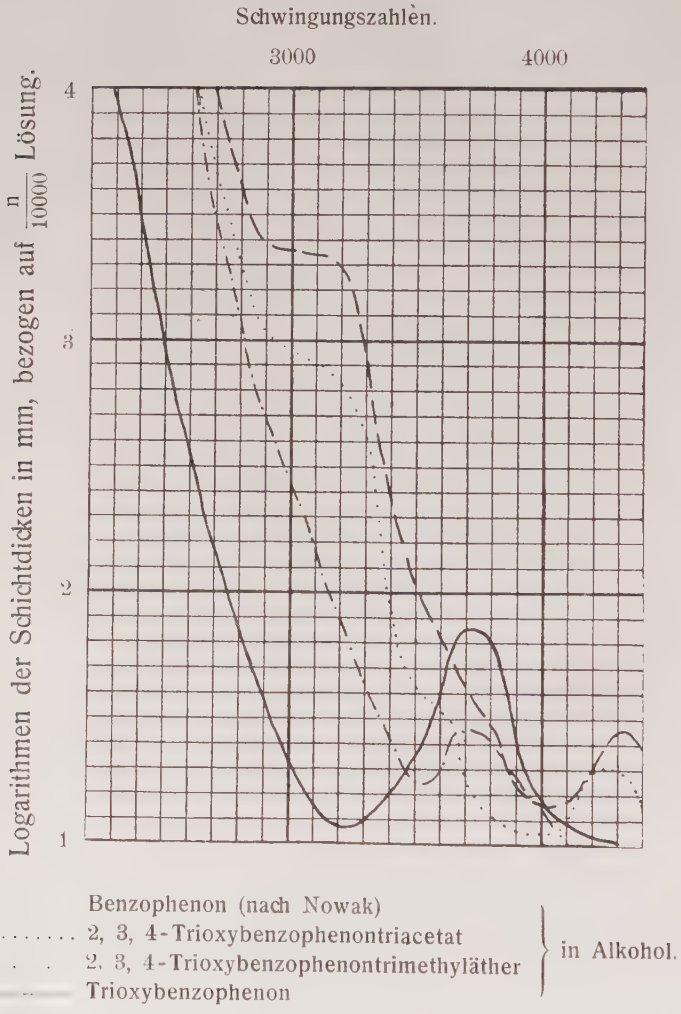
——— Acetophenon
. . . . . 2, 4, 5-Trioxyacetophenontriacetat
2, 4, 5-Trioxyacetophenon-4, 5-Diacetat } in Alkohol.

Tafel VII.

2, 3, 4-Trioxybenzophenon

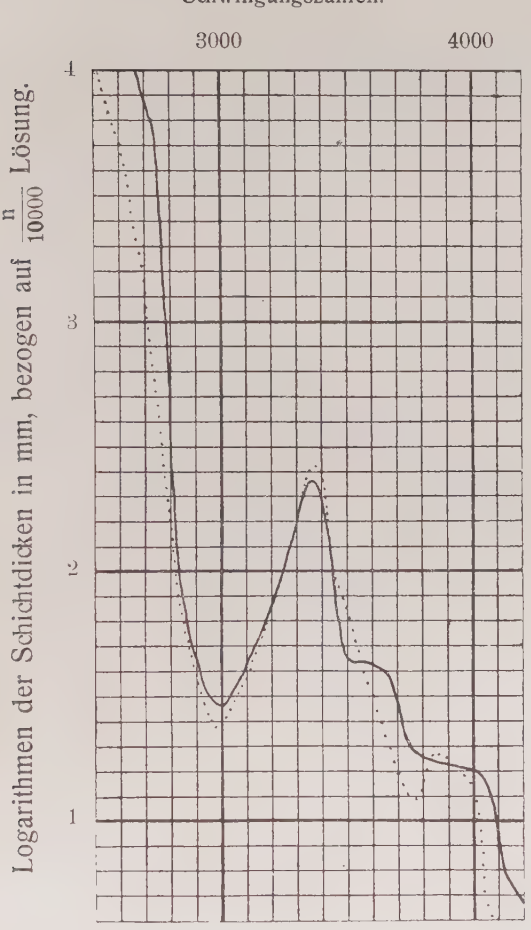


und Derivate.



Tafel VIIIa.

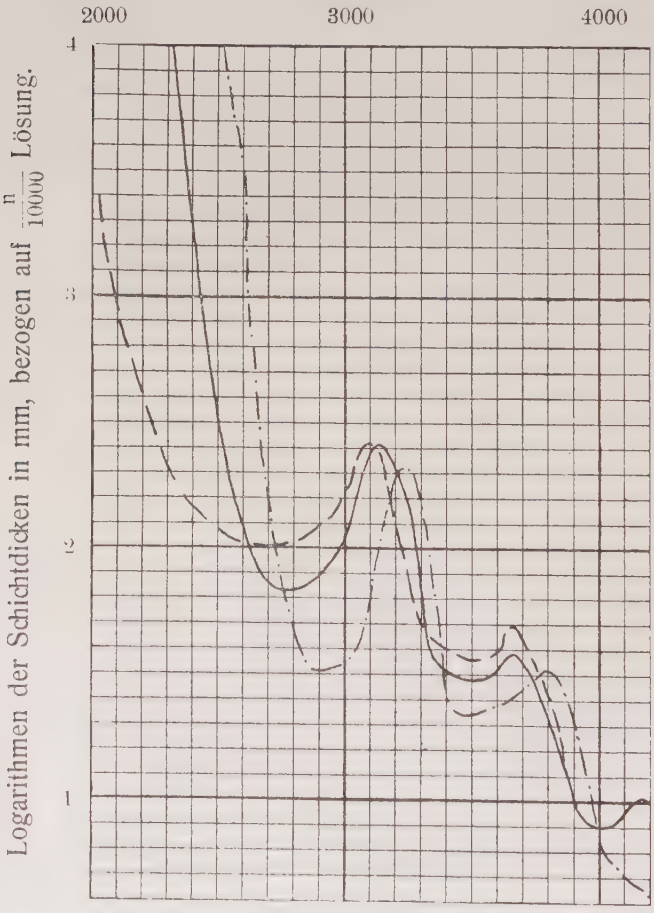
Xanthon $C_6H_4\langle^{O}_{CO}\rangle C_6H_4$ und 1-Xanthonacetat.



Xanthon
1-Oxyxanthonacetat } in Alkohol.

Tafel VIIIb.

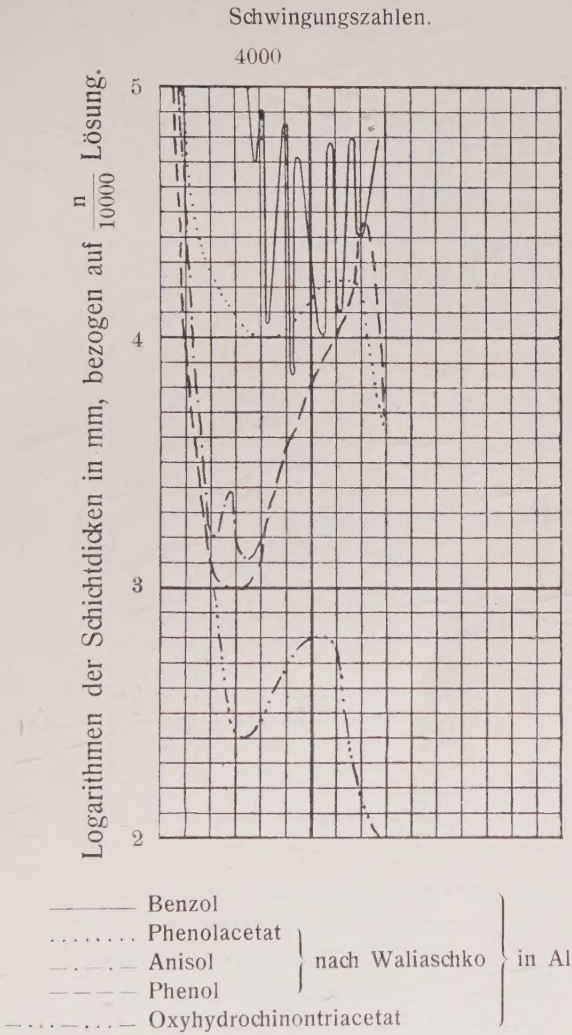
1-Oxyxanthon $C_6H_4\langle \overset{O}{\underset{CO}{\rangle}} C_6H_3 \cdot OCH_3$ (1) und Derivate.



1 Oxyxanthonmethyläther
1-Oxyxanthon
1-Oxyxanthonnatrium
} in Alkohol.

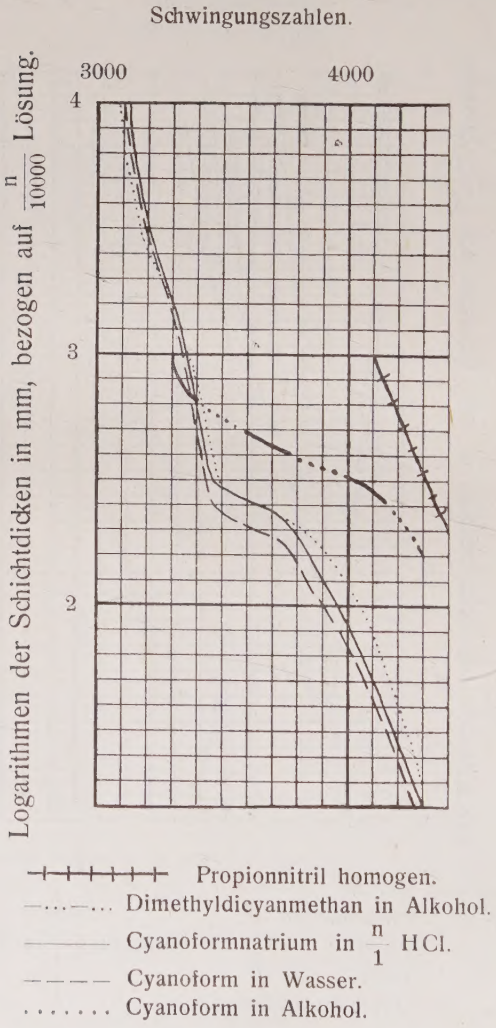
Tafel IX.

Phenol $C_6H_5 \cdot OH$ und Derivate.



Tafel X.

Mons-, Di-, Tricyanparaffine und Derivate.



Lebenslauf.

Am 22. April 1887 bin ich, Martin Dabelow, evangel. Konfession, als Sohn des Architekten Carl Dabelow in Magdeburg geboren. Nach Besuch der Vorbereitungsschule zu Magdeburg trat ich Ostern 1896 in das städtische Realgymnasium ebenda ein, das ich Michaelis 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach Ableistung meiner Militärpflicht bezog ich Michaelis 1908 die Universität Leipzig und beendete daselbst meine Studien im Februar 1914. Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Beckmann, Boeke, Böttger, Credner, Fischer, Hantzsch, Heinze, Le Blanc, Miehe, Neumann, Pfeffer, Rassow, Reinisch, Rinne, Schaefer, Stobbe, Volkelt und Wiener. Seit Februar 1914 bin ich als Assistent am Königlichen Institut für Infektionskrankheiten „Robert Koch“ zu Berlin tätig und nahm seit Oktober 1914 am Feldzug in Flandern teil.